

**FORMATION OF RESIST PATTERN**

Patent Number: JP7057995  
Publication date: 1995-03-03  
Inventor(s): SHIOBARA HIDESHI; others: 03  
Applicant(s): TOSHIBA CORP; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP7057995  
Application Number: JP19930202278 19930816  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/027; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/38  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide a method for forming a highly accurate resist pattern easily and stably by preventing abnormality in the profile of resist pattern in the vicinity of interface between a chemical amplification resist and a film to be micromachined.

**CONSTITUTION:** A film to be micromachined, i.e., a carbon film 12, is formed on a silicon substrate 11 and a chemical amplifying resist film 13 is formed thereon. The resist film 13 is then exposed into a desired pattern and subjected to post exposure baking before it is developed to form a resist pattern. In such method for forming a resist pattern, the carbon film 12 is exposed to a gas containing active hydrogen under an environment containing no basic substance immediately after formation thereof and prior to formation of the resist film 13.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-57995

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/038				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 6 3
		7352-4M		5 6 8
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-202278

(22) 出願日 平成5年(1993)8月16日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000221199

東芝マイクロエレクトロニクス株式会社

神奈川県川崎市川崎区駅前本町25番地 1

(72) 発明者 塩原 英志

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 池田 隆洋

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

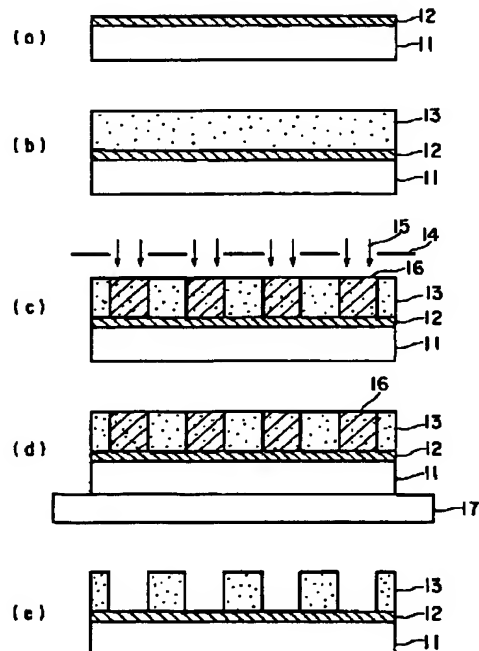
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 化学増幅型レジストと被加工膜の界面付近のレジストパターンプロファイルの異常の発生を防ぎ、簡易な方法で安定して高精度のパターンを得ることのできるレジストパターン形成方法を提供すること。

【構成】 シリコン基板 1 1 上に被加工膜としての炭素膜 1 2 を形成したのち、この炭素膜 1 2 上に化学増幅型レジスト膜 1 3 を形成し、次いでレジスト膜 1 3 を所望パターンにパターン露光し、次いでレジスト膜 1 3 をポストエクスポージャベークし、次いでレジスト膜 1 3 を現像処理するレジストパターンの形成方法において、炭素膜 1 2 を形成した直後で、かつレジスト膜 1 3 を形成する前に、塩基性物質を含まない環境下で、炭素膜 1 2 を活性な水素を含むガスに曝すことを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被処理基板上に被加工膜を形成したのち、この被加工膜を活性な水素を含むガスに曝す工程と、前記被加工膜上に化学増幅型レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を所望パターンに露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像処理する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】被処理基板上に形成された被加工膜上の表面に化学放射線の照射により酸を発生する第1の化合物を接触させる工程と、前記被加工膜上に化学放射線の照射により酸を発生する第2の化合物を含むレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を所望パターンに露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像処理する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項3】被処理基板上に形成された被加工膜の表面を疎水性にする工程と、前記被加工膜を加熱処理する工程と、前記被加工膜上に化学増幅型レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に所望パターンを露光する工程と、前記レジスト膜を加熱処理する工程と、前記レジスト膜を現像処理する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程のうちで重要なリソグラフィにおけるレジストパターン形成方法に係わり、特に化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の集積度は2～3年で4倍というスピードで高集積化しているが、これに伴い回路素子のパターンの寸法も年々微細化し、このため寸法精度の厳密なコントロールが必要になってきている。半導体集積回路の製造においては、半導体薄膜などの被加工膜に微細なレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして該被加工膜をエッチングする方法を取っている。このレジストパターン形成工程は通常、次のような操作により行われる。

【0003】まず、半導体薄膜などの被加工膜上に樹脂及び感光剤を含む溶液を塗布し、それを乾燥してレジスト膜を形成する。次いで、レジスト膜に対し選択的に光などのエネルギー線を照射する露光処理を行った後、現像処理によって基板上にマスクパターン（レジストパターン）を形成する。従来、このようなパターン形成に際しては、露光光に対する感度及びドライエッチング耐性に優れたフェノール系樹脂を用いたレジスト材料が多く用いられる。

【0004】半導体集積回路の小型化及び集積度向上のためには、より微細なレジストパターンを形成すること

が要求されるため、レジストをパターン露光する化学放射線としては波長の短い紫外光が用いられる。このような短波長の光源を用いる場合には、レジスト膜中での光の減衰によりレジスト底部まで十分な光量が到達しないという問題がある。

【0005】そこで最近、高い寸法精度と感度を持つ酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストへの期待が高まっている。この化学増幅型レジスト材料は、ポジ型レジストでは溶解抑制剤を導入した樹脂と酸発生剤（PAG：フォトアシッドジェネレータ）から構成される。このレジストに露光を行うとPAGから酸が発生し、この酸がポストエクスポージャベーク（PEB）によりレジスト中に拡散し、溶解抑制剤に触媒として作用し、樹脂からこれを解離させる。この結果、露光部は現像液に対して可溶性となるためポジ型パターンを形成する。

【0006】一方、ネガ型レジストでは樹脂と架橋剤とPAGから構成され、PAGから発生した酸が架橋剤に触媒として作用し、この中に活性点を作り出す。この活性点を介して樹脂の架橋が進み、その結果、架橋された領域は現像液に対し難溶性となるためネガ型パターンを形成する。

【0007】従来の吸収が大きく透明性が低い非化学増幅タイプのレジスト材料と比較すると、この化学増幅型レジストでは、酸触媒反応を利用することにより、感光剤が少なくすみ高感度であり、かつ感光剤による吸収が小さいことで透明性に優れるため、側壁の垂直性が良く寸法精度の優れたパターンを形成し易いという利点がある。

【0008】しかしながら、この種のレジストにあっては次のような問題があった。即ち、化学増幅型レジストはその反応性の高さのために周辺環境に大変敏感であり、レジストとBPSG、SOG、Al、炭素を一成分とする膜等の特定の被加工膜との界面において、レジストパターンプロファイルの異常が発生するという問題点がある。例えば、文献（Suga; Microelectronic Engineering 14 (1991) 249）では、化学増幅型ネガレジストにおいて、SOG上でパターンのアンダーカットが発生することが報告されている。。

【0009】この現象は以下の理由によると推定される。一つは、露光により発生した基板界面付近の酸がPEB工程で被加工膜中に拡散し、膜中にトラップされるため、この領域の酸触媒反応が阻害されるとするものである。もう一つは、上記の膜中の不純物が、レジストの基板界面付近に拡散することより、レジストの露光領域のうち特に基板界面付近に発生した酸を失活させるとするものである。

【0010】この結果、ポジ型レジストでは、露光領域のうち特に基板界面付近で、親水性基の発生が抑制され、現像液に対する溶解性が不十分になり、図7（a）に示すような難溶化層の発生をもたらすことになる。こ

3

の界面付近の難溶化層は被加工膜のエッチング時に寸法変動の要因となり、また加工後の膜の側壁形状を悪化させる大きな要因ともなる。

【0011】また、ネガ型レジストの場合、レジストの架橋反応が抑制されるため、図7(b)に示すようにパターンにアンダーカットが発生し、寸法制御を困難にし、最悪の場合にはパターンの倒れが起こる。なお、図7において、1は被処理基板、2は被加工膜、3はレジスト膜を示している。

【0012】上に挙げた被加工膜中の不純物は、基板とレジストの密着促進処理において用いられるHMD Sやその副生成物としてのアンモニア、クリーンルーム壁面の塗料に用いられる硬化剤など、クリーンルーム雰囲気中に不可避免的に存在する塩基性物質であると考えられる。実際、本発明者らがイオンクロマト法により調べたところ、BPSG膜ではシリコン基板のおよそ10倍のアンモニアが吸着していることが分かった。また、BPSG膜中のアンモニア量に対する難溶化層の膜厚の依存性を調べた結果、図8に示すように、膜中のアンモニア量が増加するに従い、レジストの難溶化層も増加するという関係があった(1992年秋季応用物理学会、講演番号17pZM10/)。

【0013】このレジストパターンの異常という現象は、スパッタ法及びCVD法により形成された膜上で特に顕著である。これらの膜は、膜中にダングリングボンドに代表される活性サイトを多く含んでいる。この活性サイトが露光領域の酸をトラップし、若しくは多量の塩基性物質の吸着サイトとなると推定される。文献(F. Jansen; J. Vac. Sci. Technol. A3, 605 (1985))では、アモルファスカーボン膜において、ダングリングボンドによる膜中のスピン濃度をESP法で測定している。それによると、アモルファスカーボン膜中のスピン濃度は $1.0^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。この濃度は露光領域に発生する酸の濃度、また吸着アンモニア濃度とほぼ同程度であり、以上の現象を起こすのに十分である。

【0014】また、化学増幅型レジストはその反応性の高さのために周辺環境に大変敏感であり、例えばレジストの表面での反応としてポジレジストのプロセスにおいて、露光からポストエクスポージャーまでの経過時間が長くなるとパターンに底を形成し、解像性が著しく低下するという問題がある。特に、配線の層間絶縁膜に用いられるBPSG(硼素一磷珪酸ガラス)膜上でパターン形成を行う場合、基板とレジストとの界面付近のレジスト膜中に現像液に対する難溶化層が形成され、解像性が著しく損なわれるという問題がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、化学増幅型レジストを用いたレジストパターン形成方法においては、炭素を一成分とする膜上などの特定の被加工膜上でのパターンの形成において、被加工膜中の活性サイ

4

トが原因となる、被加工膜とレジスト膜との界面付近におけるパターンプロファイルの異常が発生する。このため、解像性が著しく低下し、被加工膜の加工時の寸法制御性及び加工後の形状を悪化させるという問題があった。また、BPSG膜上での化学増幅型レジスト膜のパターニングでは、BPSG膜とレジスト膜との界面付近のレジスト膜中に難溶化層が発生し解像性が著しく低下するという問題があった。

【0016】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、化学増幅型レジストと被加工膜の界面付近のレジストパターンプロファイルの異常の発生を防ぎ、簡易な方法で安定して高精度のパターンを得ることのできるレジストパターン形成方法を提供することにある。

【0017】また、本発明の他の目的は、化学増幅型レジストと被処理基板の界面付近のレジスト膜中の現像液に対する難溶化層の発生を防ぎ、簡易な方法で安定して高精度のパターンを得ることのできるレジストパターン形成方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。即ち本発明(請求項1)は、被処理基板に被加工膜を形成したのち、この被加工膜上にレジスト膜を形成し、次いでレジスト膜を所望パターンにパターン露光したのち、該レジスト膜を加熱処理し、次いでレジスト膜を現像処理するレジストパターンの形成方法において、被加工膜を形成した直後で、かつ化学増幅型レジスト膜を形成する前に、活性な水素を含むガスに被加工膜を曝すことを特徴としている。なお、この際に塩基性物質を含まない環境下で活性な水素を含むガスに曝すことが好ましい。

【0019】ここで、活性な水素を含むガスとは、被加工膜中のダングリングボンドに代表される活性サイトに結合し、これを不活性化するために用いるガスである。具体的には水素のプラズマ、ラジカル、励起分子を指す。この他に、UV光、熱等により活性化した水素のガスもこれに含まれる。

【0020】活性な水素を含むガスを発生させる手段としては、各種の方法を用いることができる。具体的には電場、磁場等により、水素のプラズマ、ラジカル、励起分子などの活性種を発生させる方法、若しくはUV光、熱により水素のガス分子を活性化させる方法などがある。被加工膜中に水素を導入できるものならばよい。プラズマ処理としては、反応容器内に放電部を設け、この反応容器内に導入した水素のガスをプラズマ化する方法、ケミカルドライエッチング(CDE)法で用いられるように、反応容器外においてマイクロ波により発生させたプラズマを容器内に引き込む方法がある。

【0021】後者の方法では放電領域と反応領域が物理的に分離されており、被処理基板に対する放射、イオン

等による衝撃がないために、被処理基板のダメージを軽減することができる。この他に、真空状態にした反応容器中へ水素のガスを導入し、これにUV光を照射することで、これらのガスを励起状態にし、生成した活性種を被加工膜中に導入する方法、さらに反応容器内のガスを加熱し、熱エネルギーにより活性化させる方法でも同様の効果を得ることができる。

【0022】以上の手段を行う環境として、本発明では塩基性物質を含まない環境を実現するようにしているが、その具体的な方法としては反応容器内を真空状態にする方法、又はアルゴンやヘリウムなどの不活性ガスでパージする方法などがある。但し、ここで言うところの塩基性物質は、直接レジストのパターン異常の原因物質となるもの、又は分解生成物として間接的にレジストのパターン異常の原因となる塩基性物質を発生させるものであって、ある種の4級アミンなど、パターン異常に関与しない物質は含まない。

【0023】また、活性な水素を含むガス中での処理は、雰囲気中の塩基性物質からの汚染を最小限とするために、被加工膜の形成後2時間以内に行うようにしている。この場合の想定される雰囲気中の塩基性物質の濃度は10ppbである。従って、より低濃度の塩基性物質の雰囲気中では、雰囲気中の塩基性物質による被加工膜の汚染の程度が小さくなるため、被加工膜の形成から処理までの時間をより長くすることが可能である。また、上記の処理を行う前に、被加工膜中に吸着した塩基性物質を、基板を加熱する方法、又は純水若しくは塩基性物質を除去する効果のある水溶液により洗浄する方法などで、除去した場合はこの限りではない。

【0024】さらに、上記の処理中に被加工膜中に残存している塩基性物質がある場合、温度上昇やイオン衝撃などにより被加工膜から脱離した塩基性物質を、反応容器内を常に排気するなどの方法で、除去する効果を兼ね備えた処理方法が望ましい。

【0025】また、本発明（請求項2）は、被処理基板上に被加工膜を形成したのち、この被加工膜上に化学放射線の照射により酸を発生する第2の化合物を含むレジスト膜を形成し、次いでレジスト膜を所望パターンに露光したのち、該レジスト膜を加熱処理し、次いでレジスト膜を現像処理するレジストパターン形成方法において、レジスト膜を形成する前に、被加工膜の表面に化学放射線の照射により酸を発生する第1の化合物を接触させることを特徴としている。

【0026】ここで、化学放射線の照射により酸を発生する第2の化合物は特に限定されるものではなく、各種の公知化合物及び混合物を用いることができる。また、被加工膜の表面に第1の化合物を接触させる手段としては、第1の化合物を含む溶液を被加工膜表面に接触させるようにすればよい。第1の化合物を溶解する溶媒としては、該化合物が溶解するものであればよく、例えばエ

チルセロソルブアセテート、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルメトキシプロピオネートなどの有機溶剤が利用できる。

【0027】また、本発明（請求項3）は、被処理基板上に形成された被加工膜上に化学増幅型レジスト膜を形成した後、レジスト膜に所望パターンを露光し、次いでレジスト膜を加熱処理したのち、該レジスト膜を現像処理するレジストパターン形成方法において、レジスト膜を形成する前に、被加工膜の表面に密着促進処理を行い、さらに被加工膜を加熱処理することを特徴としている。

【0028】ここで、密着促進処理とは被加工膜の表面を疎水性にするための処理であり、これに用いる処理薬としてはトリメチルシリル基を導入できるHMDSなどがあるが、これに限定されない。また、密着促進処理とレジスト膜形成工程の間に行う加熱処理としては、被処理基板を100℃以上に加熱する。また、被処理基板の加熱からレジスト塗布までの放置時間を10分以内とすること、若しくは被処理基板の放置の間、被処理基板を不活性気体でパージされた雰囲気中に置くようにしている。

【0029】

【作用】本発明（請求項1）によれば、被処理基板上に被加工膜を形成した直後に、即ち雰囲気中に存在する塩基性物質がパターンの異常を引き起こすだけ被加工膜へ吸着する以前に、被加工膜を好ましくは塩基性物質を含まない環境下で活性な水素を含むガスに晒すことで、被加工膜中に多く存在する、ダングリングボンドに代表される活性サイトへの塩基性物質の吸着を抑止しながら、この活性サイトを水素でブロックすることにより失活させることができる。

【0030】以上の方法により、膜中への酸の拡散若しくは塩基性物質の吸着を抑制できるため、化学増幅型レジストにおける被加工膜との界面付近での難溶化層の発生、又はアンダーカットの発生を抑えることができる。即ち、被加工膜のエッチング時においても寸法制御性良く、また良好なパターン形状を得ることができる。

【0031】また、本発明（請求項2）によれば、基板とレジスト膜の界面近傍に、化学放射線の照射により酸を発生する第1の化合物を高濃度で存在せしめ得る。即ち、レジスト溶液の塗布に先立って化学放射線の照射により酸を発生する第1の化合物を含む溶液を被加工基板に接触させ、次いで通常のレジスト塗布・塗布後バークを行いレジスト膜を形成することにより、レジスト膜と基板との界面付近にレジスト膜中よりも高濃度の酸発生剤を存在させることができる。

【0032】この方法によるレジスト膜形成の後に通常のパターン露光を行うことにより、レジスト膜中及びレジスト-基板界面に存在する酸発生剤が分解してプロトンが発生するが、レジスト膜と基板との界面付近にレジ

7

スト膜中よりも高濃度の酸発生剤が存在しているために、現像前のレジスト膜中の酸の濃度が基板との界面付近で急激にプロトン濃度が減少する効果を補うことができ、その結果、レジストプロファイルの異常を回避することが可能となる。

【0033】さらに本発明の方法によれば、酸発生剤溶液の溶剤としてレジストに使用する溶剤と同一のものをを用いることができるため、レジスト塗布に用いているコーターデベロッパ装置内でその処理を行うことができる。このため、処理後殆ど時間をおかずにレジストを塗布することができ、クリーンルーム中の大気から被加工基板が塩基性物質を再吸着するのを防ぐことができる。

【0034】また、本発明（請求項3）によれば、密着促進処理及びそれに続く加熱処理を施した被処理基板上にレジスト膜を形成することで、被処理基板の表面の水酸基をなくし、表面をトリメチルシリル基などの疎水性基で置換することができるため、被処理基板の化学増幅型レジストに対する影響を抑え、レジスト膜と被処理基板との界面付近のレジスト膜中の現像液に対する難溶化層の発生を抑えることができ、パターンの寸法変動をより少なくすることができる。さらに、密着促進処理を行った後に被処理基板の加熱を行うことで、密着促進処理で副生成物として発生する塩基性物質を脱離させることができる。しかも、加熱温度を表面の疎水性基の分解温度以下に抑えることで、レジストの現像時のはがれを防止することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

（実施例1）図1は、本発明の第1の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。

【0036】まず、図1（a）に示すようにシリコン基板（被処理基板）11の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜（被加工膜）12を膜厚0.1 $\mu$ mで形成した。なお、この炭素膜12は高反射基板上の反射防止膜として用いられるものである。

【0037】次いで、図2（a）に示すように、シリコン基板11上に炭素膜12を形成した被処理基板10を反応容器20内に配置する。この反応容器20内には平行平板電極21、22が設置されており、被処理基板10は下側の電極22上に載置される。反応容器20内を予め100mTorrに排気しておき、ガス導入口より水素ガスを流量100sccmで導入し、平行平板電極21、22間にマイクロ波電源23から周波数2.45GHzのマイクロ波を1kWで5分間印加した。

【0038】このとき、被加工膜としての炭素膜12の形成から上記のプラズマ処理までの間は、30分とした。また、このときの雰囲気中のアンモニア濃度は10ppbであった。

【0039】次いで、図1（b）に示すように、炭素膜

8

12の上に、ポリ（p-ビニルフェノール）の一部をtert-ブトキシカルボニルメチル基によりブロックしてなるポリマー及びトリフェニルスルフォニウムトリフレートを含む化学増幅型ポジレジストの溶液を塗布し、その後90℃で90秒間ホットプレート上で露光前ベークを行い、厚さ1.0 $\mu$ mのレジスト膜13を形成した。

【0040】次いで、図1（c）に示すように、クリプトン、フッ素、ヘリウムの混合ガスを用いたエキシマレーザ光（波長：248.4nm）を用いた縮小投影露光装置により、炭素膜12上のレジスト膜13にマスク14を介して露光光15を照射し、パターン露光を行い、露光領域16を形成した。このときエネルギー強度は30mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0041】次いで、図1（d）に示すように、ホットプレート17上で90℃で90秒間ポストエクスポージャベークを行い、このポストエクスポージャベーク終了後、23℃に冷却した。その後、図1（e）に示すように、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液に90秒間浸漬して現像処理した。

【0042】このようにして得られたパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果、線幅が0.3 $\mu$ mで、側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

【0043】かくして本実施例によれば、炭素膜12を形成した直後に被処理基板10を、反応容器20内に収容して水素プラズマに晒すことにより、活性サイトへの塩基性物質の吸着を抑止しながら、この活性サイトを水素でブロックして失活させることができる。従って、炭素膜12中への酸の拡散若しくは塩基性物質の吸着を抑制できるため、化学増幅型レジスト13における炭素膜12との界面付近での難溶化層の発生、又はアンダーカットの発生を抑えることが可能となる。このため、レジストパターンプロファイルの異常発生を防ぎ、高精度のパターンを得ることができる。

（実施例2）この実施例は、基本的には第1の実施例と同様であり、第1の実施例と異なる点はレジスト形成前の処理方法にある。まず、第1の実施例と同様に、シリコン基板11の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜12を膜厚0.1 $\mu$ mで形成した。

【0044】次いで、図2（b）に示すように、被処理基板10を予め100mTorrに排気された反応容器24内に配置した。その後、反応容器24の外に設置したマイクロ波放電管25に水素ガスを流量500sccmで導入し、活性化した水素ガスを反応容器24内に導入し、これにより被加工膜としての炭素膜12に水素を導入した。なお、マイクロ波放電における条件としては、周波数2.45GHz、電力1kWとした。

【0045】このとき、被加工膜としての炭素膜12の

9

形成から上記のプラズマ処理までの間は、30分とした。また、このときの雰囲気中のアンモニア濃度は10ppbであった。

【0046】これ以降は、第1の実施例と同様にして、化学増幅型ポジレジスト膜13の形成、所望パターンの露光、ポストエクスポージャバーク、現像処理を行った。その結果、第1の実施例と同様に、線幅が0.3μmで側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

（実施例3）この実施例も、基本的には第1の実施例と同様であり、第1の実施例と異なる点はレジスト形成前の処理方法にある。まず、シリコン基板の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜を膜厚0.1μmで形成した。

【0047】次いで、図3(a)に示すように、被処理基板10を予め100mTorrに排気された反応容器26内に配置した。その後、反応容器内26に水素ガスを流量500sccmで導入した。反応容器26はキセノン—水銀ランプからのUV光を容器上部より石英板27を介して、反応容器26内のガスに照射できるようになっている。次いで、導入した水素ガスをUV照射により活性化し、被加工膜中としての炭素膜12に水素を導入した。

【0048】このとき、被加工膜中としての炭素膜12の形成から上記光照射処理までの時間は、30分とした。また、このときの雰囲気中のアンモニア濃度は10ppbであった。

【0049】これ以降は、第1の実施例と同様にして、化学増幅型ポジレジスト膜13の形成、所望パターンの露光、ポストエクスポージャバーク、現像処理を行った。その結果、第1の実施例と同様に、線幅が0.3μmで側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

【0050】なお、水素ガスを導入した反応容器中に、圧力調整のため水素とアルゴン若しくはヘリウムとの混合ガスを導入しても同様の結果が得られた。

（実施例4）この実施例も、基本的には第1の実施例と同様であり、第1の実施例と異なる点はレジスト形成前の処理方法にある。まず、第1の実施例と同様に、シリコン基板11の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜12を膜厚0.1μmで形成した。

【0051】次いで、図3(b)に示すように、被処理基板10を予め100mTorrに排気された石英反応容器28内に配置した。その後、反応容器28内に水素ガスを流量500sccmで導入した。反応容器28の周囲には熱線29を配し、反応容器28内のガス及び基板を加熱できるようになっている。基板には、熱電対30を配し基板の温度を確認できるようにしてある。次いで、水素ガスを導入し、基板温度を200度に設定した状態で10分間加熱し、被加工膜中としての炭素膜12に水素を導入した。

10

【0052】このとき、被加工膜中としての炭素膜12の形成から、上記の加熱処理までの間は、30分とした。また、このときの雰囲気中のアンモニア濃度は10ppbであった。

【0053】これ以降は、第1の実施例と同様にして、化学増幅型ポジレジスト膜13の形成、所望パターンの露光、ポストエクスポージャバーク、現像処理を行った。その結果、第1の実施例と同様に、線幅が0.3μmで側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

【0054】なお、この場合も水素ガスを導入した反応容器中に、圧力調整のため水素とアルゴン若しくはヘリウムとの混合ガスを導入しても同様の結果が得られた。本発明の効果を検証するために、被加工膜を形成した被処理基板を予め塩基性雰囲気中に晒したのに対し、本発明を適用した。まず、第1の実施例と同様にしてシリコン基板11の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜12を膜厚0.1μmで形成し、この被処理基板10を10ppbのアンモニア雰囲気中に3日間放置した。その後、被処理基板10を室温にて純水で10分間洗浄し、スピンドライ法にて乾燥した。

【0055】次いで、第1の実施例と同様に、被処理基板10を予め100mTorrに排気された反応容器内20に配置し、水素ガスを流量100sccmで導入し、平行平板電極21、22に周波数2.45GHzのマイクロ波を1kWで5分間印加した。なお、純水洗浄からプラズマ処理までの間は10分間であった。

【0056】これ以降も、第1の実施例と同様にして、化学増幅型ポジレジスト膜13の形成、所望パターンの露光、ポストエクスポージャバーク、現像処理を行った。その結果、第1の実施例と同様に、線幅が0.3μmで側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

【0057】同様に、本発明の効果を検証するために、被加工膜を形成した被処理基板を予め塩基性雰囲気中に晒したのに対して、本発明を適用した。まず、第1の実施例と同様にして、シリコン基板11の表面に、マグネトロンスパッタ法により炭素膜12を膜厚0.1μmで形成し、この被処理基板10を10ppbのアンモニア雰囲気中に3日間放置した。その後、被処理基板10を200℃で10分間加熱し、冷却板上に30秒間放置し、室温まで冷却した。

【0058】次いで、第1の実施例と同様に、被処理基板10を予め100mTorrに排気された反応容器20内に配置し、水素ガスを流量100sccmで導入し、平行平板電極21、22に周波数2.45GHzのマイクロ波を1kWで5分間印加した。なお、純水洗浄からプラズマ処理までの間は10分間であった。

【0059】これ以降も、第1の実施例と同様にして、化学増幅型ポジレジスト膜13の形成、所望パターンの



11

露光、ポストエクスポーチャバーク、現像処理を行った。その結果、第1の実施例と同様に、線幅が $0.3\mu\text{m}$ で側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。

【0060】また、炭素膜に対して実施例1から実施例4までの処理を行わず、この工程以外は実施例と同様の処理を行ったところ、得られたパターンは図7(a)に示すように側壁角が小さく、炭素を一成分として含む被加工膜とレジスト膜の界面付近のレジスト膜中に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の現像されない層が形成された。

【0061】なお、第1～第4の実施例では、被加工膜として炭素を用いたが、炭素以外の各種導電膜に適用することができ、更には絶縁膜に適用することも可能である。また、被加工膜における活性サイトを失活させるための処理として活性な素素を用いたが、被加工膜に対して悪影響を及ぼさないものであれば、水素以外の他の元素を用いることも可能である。

(実施例5) 図4は、本発明の第5の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。この実施例は、レジスト膜と被加工膜との界面にレジスト膜より

も高濃度の酸発生剤を存在させるものである。  
【0062】まず、図4(a)に示すように、ベアシリコン基板41上に膜厚が $100\text{nm}$ となるようにDCスパッタ法によりカーボン膜42を堆積させた。次いで、図4(b)に示すように、エチルセロソルブアセテート中に、濃度が1%となるように第1の酸発生剤43としてトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸を溶解した溶液44を上記基板上に液盛りし、基板を $500\text{rpm}$ で回転することによって基板表面全体に酸発生剤溶液44を塗布し、その後 $5000\text{rpm}$ で基板を回転させて溶媒を揮発させた。

【0063】次いで、図4(c)に示すように、第2の酸発生剤45とポリビニルフェノールとエチルセロソルブアセテートよりなるポジ型化学増幅型レジスト46を $1\mu\text{m}$ 塗布し、その後 $95^\circ\text{C}$ で90秒間ホットプレート上で加熱することによりレジスト46中の溶媒を脱離させる。

【0064】なお、ここでレジスト46中に含まれる酸発生剤45は図4(b)の酸発生剤溶液44中に含まれるものと同一のものであっても異なってもよい。次いで、図4(d)に示すように、フォトマスク47を介してKrFエキシマ光をパターン露光し、さらに $95^\circ\text{C}$ 、90秒間の露光後バークを行うことにより感光反応を進行せしめた。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により90秒間のアルカリ現像を行い、図4(e)に示すように、レジストパターン49を形成した。

【0065】このようにして形成したレジストパターンをSEMにより断面観察した結果、断面が垂直で、底部のレジスト残りもない良好なレジストプロファイルが形

12

成されていることが確認された。

【0066】なお、本実施例では酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸を用いたが、露光に用いる化学放射線の照射により酸を発生する物質であれば何を用いてもよい。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩の $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{p-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 $\text{p-NO}_2\text{PhSO}_3^-$ 等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニウムクロライド等を用いることができる。

【0067】また、基板に酸発生剤の溶液を接触させる方法も、本実施例の方法に限定されない。例えば、レジスト膜形成前の基板を酸発生剤溶液に一定時間浸漬するようにしてもよいし、霧状にして被加工層表面に吹き付ける方式でもよい。また、被加工層中に酸発生剤を十分浸透させるために、酸発生剤溶液を被加工層に接触させた状態で静止させるか、若しくはその状態で基板を加熱してもよい。

【0068】本実施例では露光光としてKrFエキシマ光を用いたが、これに限定されることなく種々の露光波長を用いることができる。さらには、レジスト塗布前に基板に接触させる酸発生剤溶液に含まれる第1の酸発生剤とレジスト中に含まれる第2の酸発生剤とは同一である必要がなく、例えば第1の酸発生剤と第2の酸発生剤とは各々異なる波長で分解して酸を発生するように選び、第2の酸発生剤を分解するためのパターン露光の前若しくは後に、パターン露光時の露光光とは異なる波長の光で全面露光することで第1の酸を分解するようにしてもよい。

(実施例6) 図5は本発明の第6の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図である。この実施例は、レジスト形成前に基板表面に対し密着促進処理を行うものである。

【0069】まず、図5(a)に示すように、所定の素子領域に形成されたシリコン基板51の表面に、常圧CVD法により膜厚 $0.8\mu\text{m}$ のBPSG膜52を形成した。次いで、基板の表面に対して密着促進処理を行った後、図5(b)に示すようにホットプレート53上でこの基板を $100^\circ\text{C}$ で30分間加熱した。

【0070】ここで、密着促進処理は次のようにして行った。ホットプレートとHMDSの供給装置を備えた密閉チャンバ内に基板を搬入する。この基板は $100^\circ\text{C}$ に加熱される。一方、HMDSに窒素をバブリングし、このHMDSを含んだ窒素をチャンバ内に導入する。基板の処理時間は60秒である。基板の加熱温度と処理時間は現像時にレジストが剥がれず、かつレジスト塗布時に、レジストの基板上での弾けが起きない条件ならばよい。

【0071】また、化学増幅型レジストのプロファイル異常に対するHMDS処理の効果は次のように考えられ



る。化学増幅型レジストのレジスト基板界面でのプロファイルの異常の原因として挙げられる基板中のアンモニアは、基板中に水と共に取り込まれていると考えられる。この水は基板中の、例えばOH基のような極性基の周りに水素結合を介して存在していると考えられる。従って、HMDS等のシランカップリング剤によりOH基を疎水性の置換基でブロックすることで水の吸着を防ぎ、ひいてはアンモニアの吸着を防止する。

【0072】さらに、この処理を行った基板を加熱することにより、基板中に残るアンモニアを除去し、また表面が疎水性になっていることから水の再吸着を防ぐこともできる。

【0073】なお、処理薬にHMDSを使った場合、副生成物としてNH<sub>3</sub>が発生するが、処理後の加熱処理でこのNH<sub>3</sub>も脱離すると考えられる。処理薬としてはHMDSの他に、トリメチルシリル基を基板表面に導入できるようなものであれば使用できる。

【0074】次いで、図5(d)に示すように、この基板上に化学増幅型ネガレジストをスピコートした。基板加熱からレジスト膜形成までの放置時間は10分である。その後、このレジストに対し125℃で90秒間ホットプレート上で露光前ベークを行い、厚さ1.0μmのレジスト膜54を形成した。

【0075】次いで、第1の実施例と同様にして、エキシマレーザを用いた縮小投影露光装置によりパターン露光を行い、その後ポストエクスポージャーベークを行い、さらにTMAH水溶液により現像処理した。

【0076】この結果、図6(a)に示すような側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。なお、密着促進処理後のBPSG膜の加熱処理せず、この工程以外は第6の実施例と同様の処理を行ったところ、得られたパターンは図6(b)に示すように側壁角が小さく、BPSG膜52とレジスト膜54の界面付近のレジスト膜54中に厚さ0.1μmの現像されない層が形成されていた。

(実施例7) この実施例は基本的には第6の実施例と同様であり、第6の実施例と異なる点は、密着促進処理後の加熱処理の後に、基板を不活性気体中に放置することにある。即ち、上記加熱処理の後に次の処理に入るまで待ち時間がある場合、基板を大気中に放置するのではなく、不活性気体中に放置するものである。

【0077】まず、第6の実施例と同様に図5(a)

(b)に示すように、シリコン基板51の表面に、常圧CVD法により膜厚0.8μmのBPSG膜52を形成したのち、密着促進処理を行った。その後、この基板を100℃で30分間加熱した。次いで、図5(c)に示すように、基板を容器55内に収容して不活性気体中に1時間放置した後、この基板上に化学増幅型ネガレジストをスピコートした。不活性気体中の放置終了からレジスト膜形成までの放置時間は10分である。

【0078】次いで、図5(d)に示すように、レジスト膜を125℃で90秒間ホットプレート上で露光前ベークを行い、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。次いで、第1の実施例と同様にして、エキシマレーザを用いた縮小投影露光装置によりパターン露光を行い、その後ポストエクスポージャーベークを行い、さらにTMAH水溶液により現像した。

【0079】この結果、図6(a)に示すような側壁角が垂直である良好なプロファイルのパターンが得られた。なお、BPSG膜の熱処理を行った後に不活性気体中に放置せず大気中に1時間放置し、それ以外は第7の実施例と同様の処理を行ったところ、得られたパターンは図6(b)に示すように側壁角が小さく、BPSG膜とレジスト膜の界面付近のレジスト膜中に厚さ0.1μmの現像されない層が形成されていた。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように本発明(請求項1)によれば、被処理基板上に被加工膜を形成した直後に、塩基性物質を含まない環境下で、活性な水素を含むガスに曝すことで、被加工膜からの化学増幅型レジストに対する影響を抑制でき、該レジストを用いて良好なプロファイルのパターンを得ることができる。

【0081】また、本発明(請求項2)によれば、レジストと被加工膜との界面にレジストよりも高濃度の酸発生剤を存在させることにより、下地基板からの影響を受けやすい化学増幅レジストを用いる場合にも良好なプロファイルのレジストパターンを形成でき、従来方法において見られたようなレジストパターン底部の形状劣化や難溶化層の形成等の問題が解消される。

【0082】また、本発明(請求項3)によれば、被処理基板に対し密着促進処理を行った後に加熱処理を行い、加熱処理後レジスト膜形成工程までの基板放置時間を10分以内にすることで、被処理基板からの影響を小さくでき、化学増幅型レジストを用いて良好なプロファイルのパターンを得ることができる。また、加熱処理からレジスト膜形成工程までの間、被処理基板を不活性気体中に置くことで同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図。

【図2】第1及び第2の実施例に用いた処理装置の例を示す図。

【図3】第3及び第4の実施例に用いた処理装置の例を示す図。

【図4】第5の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図。

【図5】第6及び第7の実施例に係わるレジストパターン形成工程を示す断面図。

【図6】第6及び第7の実施例によるレジストパターンのプロファイルを従来例と比較して示す断面図。

15

16

【図7】化学増幅型レジストを用いた場合の問題点を説明するための断面図。

【図8】アンモニアの量と難溶化層膜厚との関係を示す特性図。

【符号の説明】

11, 41, 51…シリコン基板      12, 42…炭素膜（被加工膜）  
 13, 46, 54…レジスト膜      14, 47…マスク  
 15…露光光      16…露光領域  
 17…ホットプレート      20, 24, 2

6, 28…反応容器

21, 22…平行平板電極  
 放電管

27…石英板

30…熱電対

生剤

44…酸発生剤溶液

生剤

49…レジストパターン

（被加工膜）

53…ホットプレート

25…マイクロ波

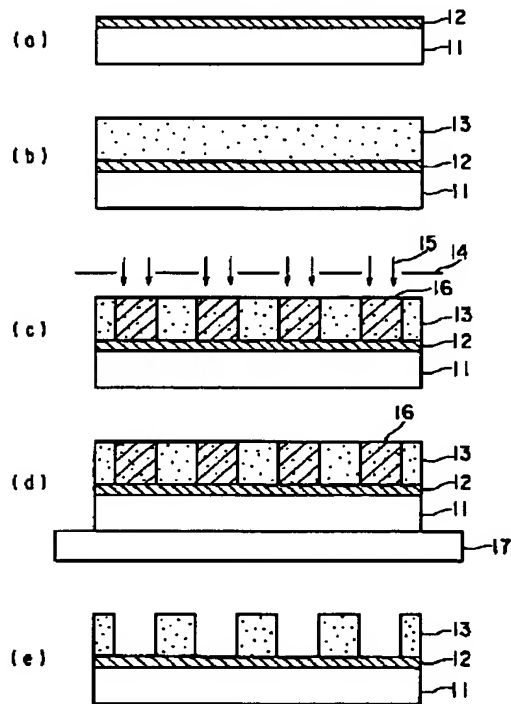
29…熱線

43…第1の酸発

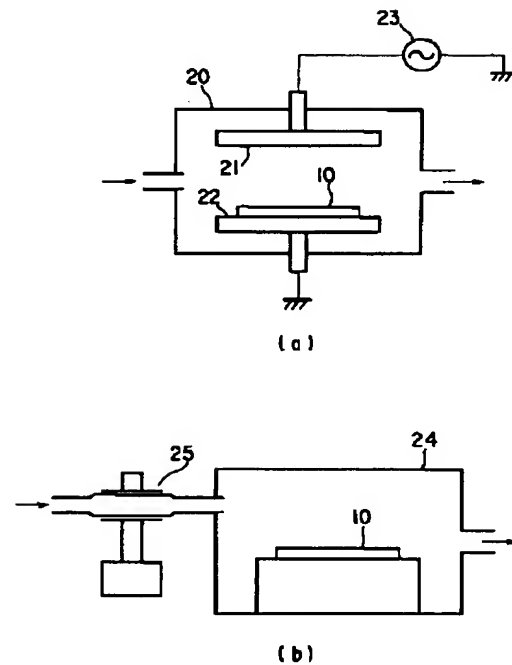
45…第2の酸発

52…BPSG膜

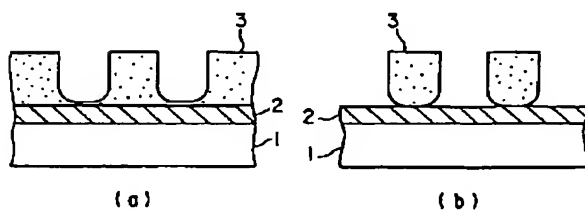
【図1】



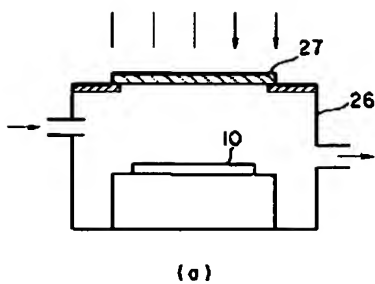
【図2】



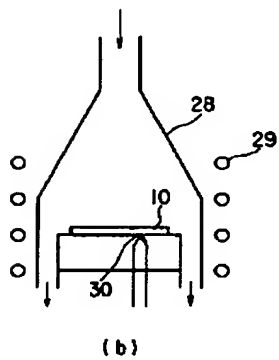
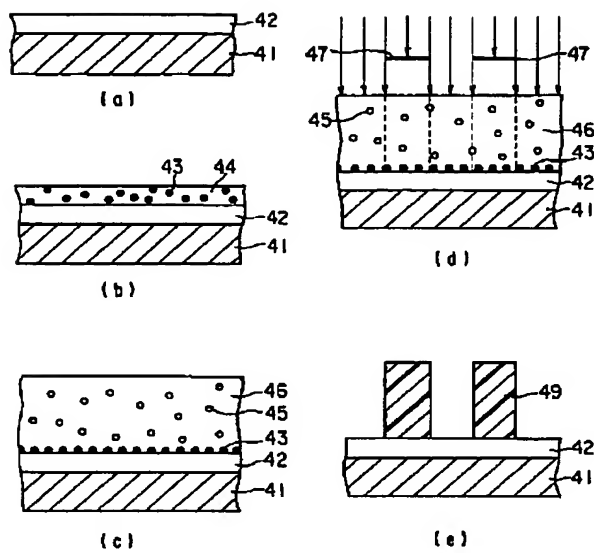
【図7】



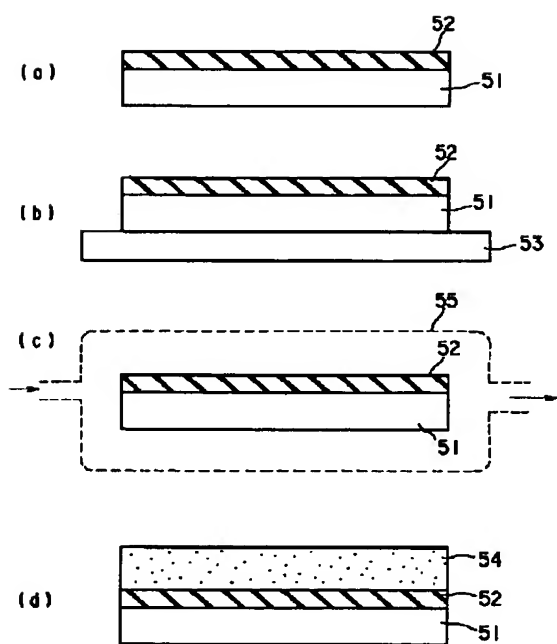
【図3】



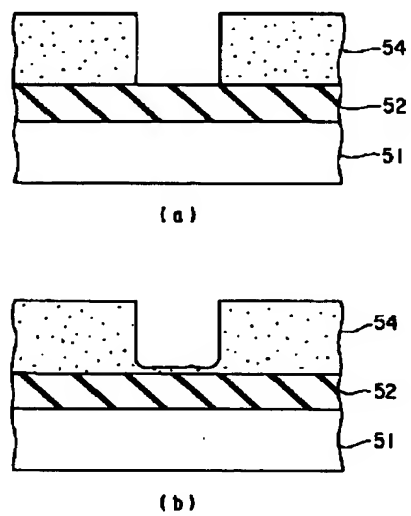
【図4】



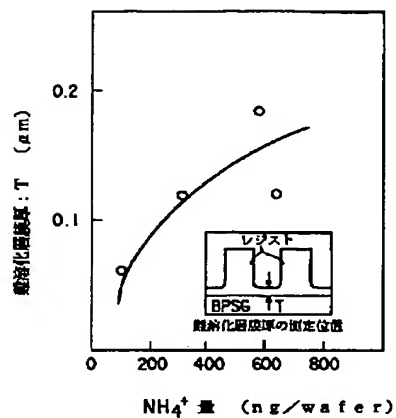
【図5】



【図6】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039			
	7/38	5 0 1	7124-2H	
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	5 7 1

(72) 発明者 玉置 真希子  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高瀬 貴代子  
 神奈川県川崎市川崎区駅前本町 25 番地 1  
 東芝マイクロエレクトロニクス株式会社内